

PTO 05-2584

Japanese Kokai Patent Application  
No. Hei 11[1999]-67588

CR COMPOUND ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD OF MANUFACTURE  
THEREOF

Katsuhiko Igarashi, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. MARCH 2005  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 11[1999]-67588

Int. Cl. <sup>6</sup> :	H 01 G 4/40 4/12 4/30
Filing No.:	Hei 9[1997]-236577
Filing Date:	August 18, 1997
Publication Date:	March 9, 1999
No. of Claims:	5 (Total of 10 pages; FD)
Examination Request:	Not filed

CR COMPOUND ELECTRONIC COMPONENT AND METHOD OF MANUFACTURE  
THEREOF

[Cr fukugo denshi buhin to sono seizo hoho]

Inventors:	Katsuhiko Igarashi, et al.
Applicant:	000003067 TDK Corporation

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A CR compound electronic component, characterized by the fact that dielectric layers and internal electrodes are laminated in an alternating fashion; the above-mentioned internal electrodes and terminal electrodes formed at the ends of a CR compound electronic component are electrically connected to provide a capacitor; the above-mentioned internal electrode has any of Cu, Ni, or Cu-Ni alloy as the main component of an electroconductive material; and as auxiliary components, one or more from P, Cr, Fe, Al, Si, Co, W, Mn, Sn, Mo, and B are used.

---

\* [Numbers in the margin represent pagination in the foreign text.]

2. The CR compound electronic component of Claim 1, characterized by the fact that the above-mentioned auxiliary components are included at 0.01-30 wt% to the total amount of electroconductive material.

3. The CR compound electronic component of Claim 1 or 2, characterized by the fact that an equivalent circuit includes a CR or (LC) R serial circuit.

4. The CR compound electronic component of any of Claims 1-3, characterized by being a laminated ceramic chip capacitor.

5. A method for manufacturing the CR compound electronic component, characterized by the fact that a green chip is formed by laminating dielectric layers and internal electrode layers composed of any of Cu, Ni, or Cu-Ni alloy as the main component of an electroconductive material and one or more from P, Cr, Fe, Al, Si, Co, W, Mn, Sn, Mo, and B as auxiliary components in an alternating fashion; a chip is formed by baking the green chip; and a paste for terminal electrodes is spread on the chip and baked in a neutral or reducing atmosphere, so that the CR compound electronic component of any of Claims 1-4 is obtained.

#### Detailed explanation of the invention

[0001]

##### Technical field of the invention

The present invention pertains to a CR compound electronic component in which a resistor or impedance element is added to a laminated capacitor having nonmagnetic ceramic dielectric layers.

[0002]

##### Prior art

In many of power sources of electronic equipments, a switching power supply or DC-DC converter is currently used. There is a capacitor for a power bypass used in these power sources. As the capacitor for a power bypass, a low-capacity laminated ceramic capacitor and a high-capacity aluminum or tantalum electrolytic capacitor have been used in accordance with the circuit parameters such as power source capacitor, switching frequency, and smoothing choke coil being used together. On the other hand, the electronic capacitor easily obtains a large capacitance and is excellent as a capacitor for a power bypass (for smoothing), however it is large in scale, inferior in a low-temperature characteristic, and is likely to be short-circuited. Furthermore, since its internal impedance is relatively high, loss due to an equivalent serial resistance (ESR) is steadily generated, so that heat is generated. Furthermore, its frequency characteristic is poor, and its smoothness eventually deteriorates. Also, along with the thin layer formation of dielectrics and internal electrodes of a laminated ceramic capacitor and the

development of lamination techniques through recent technical innovations, the electrostatic capacity of the laminated ceramic capacitor has approached the electrostatic capacity of the electrolytic capacitor. For this reason, various attempts to substitute the electrolytic capacitor by a laminated ceramic capacitor have also been made.

[0003]

As a factor involved in smoothing action in the capacitor for a power bypass, ripple noise is important. The degree of suppression of the ripple noise is determined by the equivalent serial resistance (ESR) of the capacitor. Here, if the ripple voltage is  $\Delta V_r$ , the current flowing in the choke coil is  $\Delta i$ , and the equivalent serial resistance is ESR, the ripple voltage is expressed by  $\Delta V_r = \Delta i \times \text{ESR}$ , and it is understood that the ripple voltage is suppressed by lowering the ESR. Therefore, it is preferable to use a capacitor with a low ESR in a power bypass circuit, and an attempt to use a laminated ceramic capacitor with a low ESR in a power supply circuit is also made.

[0004]

On the other hand, in a secondary side circuit such as DC-DC converter having a feedback circuit or switching power supply, the ESR of a smoothing circuit has a large influence on the phase characteristic of a feedback loop, and especially, if the ESR is very low, problems are caused. In other words, in case the laminated ceramic capacitor with a low ESR is used as a smoothing capacitor, a secondary side smoothing circuit is equivalently constituted by only L and C components, and the phase components existing in the circuit are only  $\pm 90^\circ$  and  $0^\circ$ , so that the margin of the phase disappears, thereby easily causing oscillating. A similar phenomenon also appears as an oscillating phenomenon such as load variation in a power supply circuit using a three-terminal regulator.

[0005]

For this reason, various so-called CR compound electronic components in which a low resistance component is added to the laminated ceramic capacitor are also proposed. For example, in Japanese Kokai Patent Application No. Hei 8[1996]-45784, a compound electronic component in which the ends of a laminated ceramic capacitor are formed of a semiconductor by using a carbide and a reducing agent is described. However, in its manufacturing method, a paste for an external electrode is spread on a laminated ceramic capacitor and once temporarily baked in a reducing atmosphere, a binder is carbonized and left behind. Furthermore, the above-mentioned carbide acts as a reducing agent by baking at  $700\text{-}750^\circ\text{C}$ , so that a semiconductor is formed. Also, the resistance value is controlled by the amount of reducing

agent. However, in this method, the process for forming a semiconductor is complicated, and if a process for forming terminal electrodes is included, a heat treatment is required three times, so that the productivity is lowered and the energy cost is raised. Furthermore, since the resistance value is controlled by the amount of reducing agent, a desired value is difficult to be accurately obtained, the circuit design is difficult, scattering of products is large, and the yield of the mass production is also poor.

[0006]

Also, for example, as described in Japanese Kokai Patent Application No. Sho 59[1984]-225509, a resistor paste such as ruthenium oxide is laminated on a laminated ceramic capacitor and simultaneously baked to form a resistor. However, in the case the terminal electrodes are installed as is, the equivalent circuit becomes a C/R or (LC)/R parallel circuit, and a serial circuit cannot be obtained. Also, in order to obtain the serial circuit, the shape of the terminal electrodes is complicated, so that the manufacturing processes are complicated.

[0007]

In Japanese Kokoku Patent No. 2578264, a CR compound component in which a desired equivalent serial resistance is attained by installing a metal oxide film on the surface of an external electrode is described. However, in the CR compound component described in the application example of said publication, since a metal oxide film is formed by heat-treating the terminal electrodes of nickel, the resistance value is adjusted by adjusting the thickness of the metal oxide film. For this reason, a desired resistance value is difficult to obtain, the adjustment of the resistance value is complicated, and the mass producibility is inferior. Also, the nickel layer is formed on the formed metal oxide film by an electroless plating, however in this method, it is necessary to install a mask so that plating will not attach to parts other than the terminal parts, and the manufacturing processes are increased. Furthermore, the adhesion of the nickel plating and the metal oxide film attached is poor, and when a lead wire is installed at the nickel plating, the lead wire is easily peeled off.

[0008]

Also, there is a method that serially connects a resistor to a smoothing capacitor. However, the cost is high, and the method is impractical.

[0009]

Problems to be solved by the invention

The purpose of the present invention is to provide a CR compound electronic component, in which no special baking conditions are required, baking under the same conditions as those of an ordinary laminated ceramic capacitor is possible, the manufacturing processes are also simple, the production cost is low, a CR or (L/C) R serial circuit is simply obtained, the control of the resistance value is easy, and the adhesive strength of a lead wire is strong, and its manufacturing method.

[0010]

Means to solve the problems

The above-mentioned purpose is achieved by the following constitutions (1)-(5).

(1) A CR compound electronic component, characterized by the fact that dielectric layers and internal electrodes are laminated in an alternating fashion; the above-mentioned internal electrodes and terminal electrodes formed at the ends of a CR compound electronic component are electrically connected to provide a capacitor; the above-mentioned internal electrode has any of Cu, Ni, or Cu-Ni alloy as the main component of an electroconductive material; and as auxiliary components, one kind or two kinds or more from P, Cr, Fe, Al, Si, Co, W, Mn, Sn, Mo, and B are used.

(2) The CR compound electronic component of the above-mentioned (1) in which the above-mentioned auxiliary components are included at 0.01-30 wt% to the total amount of electroconductive material.

(3) The CR compound electronic component of the above-mentioned (1) or (2) in which an equivalent circuit includes a CR or (LC) R serial circuit.

(4) The CR compound electronic component of any of the above-mentioned (1)-(3) as a laminated ceramic chip capacitor.

(5) A method for manufacturing the CR compound electronic component characterized by the fact that a green chip is formed by laminating dielectric layers and internal electrode layers composed of any of Cu, Ni, or Cu-Ni alloy as the main component of an electroconductive material and one or more from P, Cr, Fe, Al, Si, Co, W, Mn, Sn, Mo, and B as auxiliary components in an alternating fashion; a chip is formed by baking the green chip; and a paste for terminal electrodes is spread on the chip and baked in a neutral or reducing atmosphere, so that the CR compound electronic component of any of the above-mentioned (1)-(4) is obtained.

[0011]

Embodiments of the invention

In the CR compound electronic component of the present invention, dielectric layers and internal electrodes are laminated in an alternating fashion, the above-mentioned internal electrodes and terminal electrodes formed at the ends of the CR compound electronic component are electrically connected to provide a capacitor, the above-mentioned internal electrode has any of Cu, Ni, or Cu-Ni alloy as the main component of an electroconductive material, and as auxiliary components, one or more from P, Cr, Fe, Al, Si, Co, W, Mn, Sn, Mo, and B are used. The above-mentioned main component and the above-mentioned auxiliary components form a solid solution by baking, so that an alloy with a resistivity greater than that of Ni is attained. Thus, the internal electrodes exert a function as a conductor and also have a function as a resistor by raising the resistivity of the internal electrodes, so that the CR compound electronic component in which the equivalent serial resistance (ESR) is controlled is obtained.

[0012]

In other words, the main component of the electroconductive material for the internal electrodes is any of Cu, Ni, or an alloy thereof, and as the auxiliary component, elements being metals with a resistivity greater than that of Ni by forming a solid solution with the above-mentioned main component are included. The Cu, Ni, or alloy thereof and the auxiliary component form a solid solution by baking, so that an alloy is attained. Thereby, the resistivity of the internal electrodes is raised. The function as a resistor is given to the internal electrodes, so that a CR or (LC) R circuit can be easily obtained. In this case, it is not necessary to basically change the formation of the terminal electrodes and the plated layer of the conventional laminated ceramic capacitor, and the manufacturing processes are also simple.

[0013]

The main component of the electroconductive material is Ni, Cu, or Ni-Cu alloy as a base metal. Also, 99.9-70 wt% Ni is preferable in the Ni-Cu alloy.

[0014]

The auxiliary components being added to the main component are elements being metals with a resistivity greater than that of Cu by forming a solid solution with any of Cu, Ni, or these alloy, and as these elements, P, Cr, Fe, Al, Si, Co, W, Mn, Sn, Mo, or B can be mentioned. They may be added alone or used in combination of two or more. In case two kinds or more of auxiliary components are added, the mixture ratio is optional. These auxiliary components are added in a range of preferably 0.01-30 wt%, more preferably 0.1-20 wt%, and especially

1-15 wt% to the total amount of electroconductive material. With the addition of the auxiliary components in the above-mentioned range, preferably, the ESR is controlled to a desired value, and the baking characteristic can be maintained high.

[0015]

The thickness of the internal electrode layer may be appropriately determined in accordance with the intended use, and it is preferably 0.1-5  $\mu\text{m}$ , more preferably 0.5-5  $\mu\text{m}$ , and especially 0.5-2.5  $\mu\text{m}$ .

[0016]

The method for forming the internal electrodes is not particularly limited, and methods being used in the formation of ordinary internal electrodes can be used. Preferably, an internal electrode paste is printed on a dielectric sheet by a screen printing method and dried, and a dielectric sheet is superposed on it. This work is carried out in an alternating fashion, so that a green sheet in which the internal electrode is laminated can be obtained. Then, the green sheet on which the internal electrode is laminated is cut into a prescribed chip shape and baked in a reducing atmosphere, so that the internal electrode along with the dielectric is sintered. At that time, the auxiliary components of the electroconductive material form a solid solution with the main component and are alloyed, so that the resistance of the internal electrode is raised.

[0017]

Dielectric layer

The dielectric material constituting the dielectric layer is not particularly limited, and various dielectric materials may be used. For example, titanium oxide group, titanate group, composite oxide, or a mixture of these are preferable. As the titanium oxide group,  $\text{TiO}_2$  containing NiO, CuO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{SiO}_2$ , etc., at about 0.001-30 wt% in total as needed, etc., are mentioned, and as the titanate group, barium titanate  $\text{BaTiO}_3$ , etc., are mentioned. The atomic ratio of Ba/Ti may be about 0.95-1.20, and MgO, CaO,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , ZnO,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , SrO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc., may also be included at about 0.001-30 wt% in total in the  $\text{BaTiO}_3$ . Also, for the adjustment of the sintering temperature and the linear expansion rate, glasses such as  $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$  glass may also be included.

[0018]

The thickness for each layer of the dielectric layers is not particularly limited, and it is usually about 5-20  $\mu\text{m}$ . Also, the number of dielectric layers being laminated is usually about 2-300.



[0019]

Terminal electrode

The electroconductive material being included in the terminal electrodes (external electrodes) is not particularly limited, and inexpensive Ni, Cu, or these alloy are preferably used, and Cu is especially preferable. The thickness of the terminal electrodes may be appropriately determined in accordance with the usages, and it is usually about 10-100  $\mu\text{m}$ . After forming the external electrodes, a metal plated layer such as Ni, Sn, and solder, especially Ni and solder is preferably installed. With the installation of the metal plated layer, the solder wettability, etc., are improved. As the metal plated layer, one layer or two or more layers may be installed, and two layers are especially preferably formed in order of Ni/solder.

[0020]

Next, the method for manufacturing the CR compound electronic component of the present invention is explained.

[0021]

The CR compound electric component of the present invention can be manufactured by preparing a green sheet by an ordinary printing method or sheet method using a paste, printing or transferring a terminal electrode paste to both ends of the chip, and simultaneously baking them.

[0022]

Paste for internal electrode layer

The paste for the internal electrodes can be obtained by constituting an electroconductive material by adding one kind or more from P, Cr, Fe, Al, Si, Co, W, Mn, Sn, Mo, and B as the auxiliary components to Ni, Cu, or an alloy thereof as the above-mentioned main component, dispersing it into an organic binder, and mixing them by three rolls, ball mill, etc. The content of the electroconductive material in the paste for the internal electrode of the electroconductive material is preferably 30-70%.

[0023]

The organic binder is not particularly limited, and an organic binder may be appropriately selected from general binders of ceramic materials. As an organic binder, ethyl cellulose, acrylic resin, butyral resin, etc., can be preferably mentioned. As a solvent, terpineol, butyl carbitol, kerosene, etc., are mentioned. The content of the organic binder and the solvent in the paste may be an ordinary amount, and 1-5 wt% organic binder and 10-50 wt% solvent are preferable.

Furthermore, various kinds of dispersants may also be included as needed in the paste for the internal electrode, and their total amount is preferably 1 wt% or less.

[0024]

Paste for dielectric layer

The paste for the dielectric layer is manufactured by kneading a dielectric raw material and an organic vehicle.

[0025]

As the dielectric raw material, a powder corresponding to the composition of the dielectric layer is used. The method for manufacturing the dielectric raw material is not particularly limited, and in case barium titanate is used as a titanate acid group composite oxide, a method that mixes an auxiliary component raw material with  $\text{BaTiO}_3$  synthesized by hydrothermal synthesis method, etc., can be used. Also, a dry synthesis method, in which a mixture of  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and an auxiliary component raw material are temporarily baked and solid-phase reacted, or a hydrothermal synthesis method may be used. Also, a mixture of a precipitate obtained by coprecipitation, sol-gel method, alkali hydrolysis method, precipitation mixing method, etc., and an auxiliary component raw material may be temporarily baked and synthesized. Also, as the auxiliary component raw materials, at least one kind from oxides or various kinds of compounds being oxides by baking, for example, carbonate, oxalate, nitrate, hydroxide, and organic metal compounds can be used.

[0026]

The average particle diameter of the dielectric raw material may be determined in accordance with the average crystal grain diameter of the dielectric layer, and a powder with an average particle diameter of about 0.3-1.0  $\mu\text{m}$  is usually used.

[0027]

The organic vehicle is obtained by dissolving a binder in an organic solvent. The binder being used in the organic vehicle is not particularly limited, and it may be appropriately selected from various kinds of ordinary binders such as ethyl cellulose. Also, the organic solvent being used is not particularly limited, and it may be appropriately selected from various kinds of organic solvents such as terpineol, butyl carbitol, acetone, and toluene in accordance with the method being used, such as a printing method and sheet method.

[0028]

Paste for terminal electrode

The paste for the terminal electrodes may be prepared by kneading the above-mentioned various kinds of electroconductive metals or alloys or various kinds of oxides being the above-mentioned electroconductive material, organic metal oxide, resinate, etc.

[0029]

Organic vehicle content

The content of the organic vehicle in the above-mentioned paste is not particularly limited, and an ordinary content, for example, about 1-5 wt% binder and about 1-50 wt% solvent, may be used. Also, if necessary, additives being selected from various kinds of dispersants, plasticizers, dielectrics, insulators, etc., may be included in each paste. Their total content is preferably 10 wt% or less.

[0030]

Preparation of green chip

In case the printing method is used, the paste for the dielectric layers and the paste for the internal electrode layers are laminated and printed on a substrate such as PET. At that time, one of the ends of the paste for the internal electrodes is exposed to the outside in an alternate fashion from the ends of the paste for the dielectric layers. Then, the laminate is cut into a prescribed shape to form a chip and peeled off from the substrate, so that a green chip is attained.

[0031]

Also, in case the sheet method is used, a green sheet is formed using the paste for the dielectric layers, and the paste for the internal electrode layers is printed and laminated on the green sheet so that the ends of the paste for the internal electrodes may be exposed in an alternate fashion from one of the ends of the paste for the dielectric layers and then cut into a prescribed shape, so that a green chip is attained.

[0032]

Binder removing process

The conditions of a binder removing process before baking may be ordinary conditions, and in case a base metal such as Ni or Ni alloy is used as the electroconductive material of the internal electrode layers, the following conditions are especially preferable.

Temperature rise rate: 5-300°C/h, especially 10-100°C/h

Holding temperature: 200-400°C, especially 250-300°C

Temperature holding time: 0.5-24 h, especially 5-20 h

Atmosphere: in the air

[0033]

#### Baking process

As the baking atmosphere of the green chip, in case a base metal such as Ni, Cu, or these alloys is used as the electroconductive material, an atmosphere mainly composed of  $N_2$  is used, and 1-10%  $H_2$  and a  $H_2O$  gas being obtained by a vapor pressure at 10-35°C are preferably mixed. Then, the partial oxygen pressure is preferably  $10^{-8}$  to  $10^{-12}$  atm. If the partial oxygen pressure is less than the above-mentioned range, the electroconductive material of the internal electrode layer is abnormally baked and cut halfway. Also, if the partial oxygen pressure exceeds the above-mentioned range, the internal electrode layer tends to be oxidized.

[0034]

The holding temperature during the baking is preferably 1100-1400°C, especially 1200-1300°C. If the holding temperature is lower than the above-mentioned range, the densification is insufficient, and if the holding temperature is higher than the above-mentioned range, the internal electrodes are apt to be cut halfway. Also, the temperature holding time during the baking is preferably 0.5-8 h, especially 1-3 h.

[0035]

#### Annealing process

In case the baking is carried out in a reducing atmosphere, it is preferable to anneal the CR compound electronic component chip. Annealing is a treatment for re-oxidizing the dielectric layers, so that the IR acceleration life can be considerably prolonged.

[0036]

The partial oxygen pressure in the annealing atmosphere is preferably  $10^{-6}$  atm, especially  $10^{-5}$  to  $10^{-8}$  atm. If the partial oxygen pressure is less than the above-mentioned range, the re-oxidation of the dielectric layers is difficult, and if the partial oxygen pressure exceeds the above-mentioned range, the internal electrode layers tend to be oxidized.

[0037]

The holding temperature during the annealing is preferably 1100°C or lower, especially 500-1000°C. If the holding temperature is lower than the above-mentioned range, the oxidation of the dielectric layer is insufficient, so that the life tends to be shortened. If the holding

temperature is higher than the above-mentioned range, the internal electrode layers are oxidized, the capacity is lowered, and the dielectric base is reacted, so that the life tends to be shortened. Also, the annealing process may consist of only the rise and drop in temperature. In this case, the temperature holding time is zero, and the holding temperature is the same as the highest temperature. Also, the temperature holding time is preferably 0-20 h, especially 2-10 h. As the atmosphere gas, humidified N<sub>2</sub> gas, etc., are preferably used.

[0038]

Also, in each process of the above-mentioned binder removing process, baking; and annealing, for example, water, etc., may be used to humidify N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, or mixed gases. In this case, the water temperature is preferably about 5-75°C.

[0039]

The binder removing process, the baking process, and the annealing process may be continuously or independently carried out.

[0040]

In case these processes are continuously carried out, the atmosphere is changed without cooling after the binder removing process, the temperature is raised up to the baking holding temperature, and baking is carried out. Then, cooling is applied. When the temperature reaches the holding temperature in the annealing process, the atmosphere is changed, and the annealing is carried out.

[0041]

Also, in case these processes are independently carried out, in the binder removing process, the temperature is raised up to a prescribed holding temperature, and after holding for a prescribed time, the temperature is lowered down to room temperature. At that time, the binder removing atmosphere is similar to that of the continuous process. Furthermore, in the annealing process, the temperature is raised up to a prescribed holding temperature, and after holding for a prescribed time, the temperature is lowered down to room temperature. At that time, the annealing atmosphere is similar to that of the continuous process. Also, the binder removing process and the baking process may be continuously carried out, and only the annealing process may be independently carried out. Also, only the binder removing process may be independently carried out, and the baking process and the annealing process may be continuously carried out.

[0042]

#### Terminal electrode formation

The paste for the terminal electrode layers is printed or transferred to the chip obtained as mentioned above and baked, so that terminal (external) electrodes are formed. The baking conditions of the paste for the terminal electrodes are preferably 600-800°C for about 1 min to 1 h in a reducing atmosphere such as a mixed gas of N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

[0043]

#### Plating process

Furthermore, the chip in which the terminal electrodes are formed is immersed into a nickel plating bath or a tin or tin-lead alloy solder plating bath, so that plated layers were formed.

[0044]

A constitutional example of the CR compound electronic component of the present invention being manufactured in this manner is shown in Figure 1. In Figure 1, the CR compound electronic component of the present invention has dielectric layers 2, internal electrode layers 3, terminal electrodes 4, and plated layers 5.

[0045]

#### Second embodiment

In the present invention, the terminal electrodes may also be high-resistance type terminal electrodes. In other words, Cu and/or Ni are used as the main component of the electroconductive material of the terminal electrodes, and the resistivity is controlled to  $6.9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$  or more. Furthermore, a resistance component can be easily added in series with a capacitor. The high-resistance type terminal electrodes may also be controlled to the above-mentioned resistivity by including one kind or two kinds or more from Si, Cr, Mn, Fe, Zr, Ru, In, Sn, Sb, Ta, Pt, Ti, Pb, and Bi as the main component and using glass frits as an inorganic binder. Also, they may be controlled to the above-mentioned resistivity by including one kind or two kinds or more from Al, Si, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Lu, Sn, and Ti oxides in addition to the above-mentioned electroconductive material.

[0046]

Another constitutional example of the CR compound electronic component of the present invention is shown in Figure 2. In Figure 2, the CR compound electronic component of the present invention has dielectric layers 2, internal electrode layers 3, terminal electrodes 4, and plated layers 5. Also, the terminal electrode 4 has a resistance value corresponding to the

minimum film thickness  $d1 + d2$ . Here, Figure 2 shows the case where the high-resistance type terminal electrodes are formed at both terminals of the CR compound electronic component; however, it may also be formed at only one of them. In this case, the distance of the terminal electrodes contributing to the resistance is only one of  $d1$  and  $d2$ .

[0047]

#### Third embodiment

In the present invention, high-resistance electroconductive layers may also be further installed as second electrode layers in addition to the terminal electrodes.

[0048]

In other words, high-resistance electroconductive layers may also be installed after or before forming the terminal electrodes. As these high-resistance electroconductive layers, a nickel-phosphorus alloy layer, a layer having a zinc oxide, a layer having a chromium oxide, etc., are preferably mentioned. More preferably, the second terminal electrode layers are constituted by forming a nickel-phosphorus alloy layer, and if necessary, third electrode layers are installed to form the terminal electrodes.

[0049]

In case the second electrode layers are nickel-phosphorus alloy layers; that is, the second electrode layers of the nickel-phosphorus alloy layers having a prescribed resistance value are interposed between the terminal electrode layers and the third electrode layers, so that a CR compound component having a high-resistance component can be obtained. The composition ratio of nickel and phosphorus in the second electrode layers is preferably 0.01-15 wt%, more preferably 8-15 wt%, especially preferably 10-15 wt% based on P. If the amount of phosphorus being added is too small, a desired resistance is difficult to obtain, and if the amount of phosphorus being added exceeds 15 wt%, it is difficult to form a solid solution with nickel. As a method for forming the nickel-phosphorus alloy layer, a wet plating, especially an electroless plating is preferable.

[0050]

Next, the case where the layer having zinc oxide is used as the second electrode layer is explained.

[0051]

In this case, a CR compound component having a high resistance can also be obtained. The content of zinc oxide I in the layer having the zinc oxide is preferably 40-99 wt%, especially preferably 70-95 wt% based on ZnO. In the resistor layer, glass is preferably included in addition to the zinc oxide to adjust the resistance value. The content of the glass is preferably 1-60 wt%, especially preferably 5-30 wt%. The glass is basically an insulator, and a desired resistance value can be obtained by the ratio of the amount of zinc oxide and glass. As the method for forming the layer having the zinc oxide, a paste for electrode layers in which zinc oxide and glass frits are dispersed into an organic vehicle may be used.

[0052]

Next, the case where the layer having chromium oxide as the second electrode layer is explained.

[0053]

In other words, with the formation of the chromium oxide layer having a prescribed resistance value as the second electrode layer, a CR compound component having a resistance component in series with a capacitor can be very easily obtained. The chromium oxide layer as the second electrode layer is preferably a chromic chromate film being obtained by a chromate treatment. The chromium is in a range of preferably 30-90 wt%, especially 50-80 wt% in the total metal component based on Cr. As the method for forming the layer having chromium oxide, a chromate treatment is preferable.

[0054]

A third constitutional example of the CR compound electronic component of the present invention is shown in Figure 3. In Figure 3, the third CR compound electronic component of the present invention has dielectric layers 2, internal electrode layers 3, terminal electrodes 4, second electrode layers 6, and plated layers 5, and the second electrode layers are high-resistance electroconductive layers. Also, its equivalent serial resistance is a resistance value corresponding to the minimum film thickness  $d_3 + d_4$  of the internal conductors and the second electrode layers. Here, Figure 3 shows the case where the second electrode layers 6 are formed at both terminals of the CR compound electronic component, however it may also be formed at only one of them. In this case, the distance of each layer contributing to the equivalent serial resistance is only one of  $d_3$  and  $d_4$ .



[0055]

Fourth embodiment

Furthermore, in the CR compound electronic component of the present invention, the internal electrode and the terminal electrodes may also be electrically connected via a semiconductor formation region formed at at least one terminal electrode of the dielectric layers. Then, the above-mentioned semiconductor formation region includes zinc oxide and glass. The internal electrodes and the terminal electrodes are connected via the semiconductor formation region, so that a resistance element is further added, thereby obtaining a higher equivalent serial resistance. Also, since the dielectric layer is changed to a semiconductor by the zinc oxide, the manufacturing processes are also simple.

[0056]

/7

The semiconductor formation region exists between the terminal electrodes being formed at the ends of the CR compound electronic component and the internal electrodes arranged with a separation from the terminal electrodes without a direct contact, and they are electrically connected with a prescribed conductivity. The resistance value obtained by the semiconductor formation region is proportional to the distance of a current path passing through the semiconductor formation region, that is, the shortest separation distance between the internal electrodes and the terminal electrodes arranged at a prescribed interval. Therefore, the resistance value being obtained can be controlled by adjusting the distance of the semiconductor formation region, so that the resistance value is easily adjusted and can be adjusted with high precision. The semiconductor formation region may be formed at one side where the terminal electrodes are installed, and they are not necessarily required to be installed at both sides. The constitution may be selected in accordance with the required resistance value, etc. In this case, if the semiconductor formation regions with the same length are formed at both ends, the resistance value is doubled.

[0057]

The semiconductor formation region is formed by including zinc oxide in the dielectric layer. The method for including the zinc oxide in an unbalanced shape is not particularly limited, and a resistor paste containing zinc oxide is preferably spread on a green chip of a laminated ceramic capacitor.

[0058]

A fourth constitutional example of the CR compound electronic component of the present invention is shown in Figure 4. In Figure 4, the fourth CR compound electronic component of

the present invention has dielectric layers 2, internal electrode layers 3, terminal electrodes 4, plated layers 5, and semiconductor formation regions 7, and the semiconductor formation region 7 has zinc oxide. In this case, the internal electrode layers 3 and the terminal electrodes 4 of an ordinary connection side are not directly connected but are electrically connected via the semiconductor formation regions 7. In other words, for example, in case the internal electrode layers 3 are connected in an alternate fashion with any of the terminal electrodes 4, they are electrically connected in an alternate fashion via the semiconductor formation regions. Therefore, the resistance being obtained by the semiconductor formation regions 7 is a resistance value corresponding to the minimum separation distance  $d5 + d6$  of the internal electrode layers 3 and the terminal electrodes 4. Here, Figure 4 shows the case where the semiconductor formation regions are formed in the vicinity of both terminals of the CR compound electronic components; however, one of the semiconductor formation regions may also be formed at only one side. In this case, the other internal electrode layers 3 are directly connected with the first electrode layers. Also, the resistance value being obtained by the semiconductor formation region is only one of  $d5$  and  $d6$ .

[0059]

Each constitutional example in which the terminal electrode parts shown above have a high resistance may be used alone or in combination.

[0060]

If necessary, a lead wire is installed in the CR compound electronic component of the present invention, mounted on printed-circuit board, etc., by soldering, etc., and used in various kinds of electronic equipment such as power supply devices.

[0061]

#### Application examples

Next, the present invention is explained in further detail by application examples.

[0062]

#### Application Example 1

$\text{BaCO}_3$  (average particle diameter:  $2.0\ \mu\text{m}$ ) and  $\text{TiO}_2$  (average particle diameter:  $2.0\ \mu\text{m}$ ) were prepared as the main raw materials of dielectric layers. The atomic ratio of Ba/Ti is 1.00. Also, in addition to them, 0.2 wt%  $\text{MnCO}_3$ , 0.2 wt%  $\text{MgCO}_3$ , 2.1 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and 2.2 wt%  $(\text{BaCa})\text{SiO}_3$  were prepared as additives to  $\text{BaTiO}_3$ . Each raw material powder was mixed into water by a ball mill and dried. The mixed powder obtained was temporarily baked at  $1250^\circ\text{C}$  for

2 h. The temporarily baked product was crushed in water by the ball mill and dried. Acrylic resin as an organic binder and methylene chloride and acetone as organic solvents were added to the temporarily baked powder and further mixed, so that a dielectric slurry was obtained. The dielectric slurry obtained was prepared as a dielectric green sheet by a doctor blade method.

[0063]

As internal electrode materials, Ni powder (average particle diameter: 0.8  $\mu\text{m}$ ), Cr powder (average particle diameter: 3.0  $\mu\text{m}$ ), and Mn powder (average particle diameter: 3.0  $\mu\text{m}$ ) of base metals were prepared, and ethyl cellulose as an organic binder and terpineol as an organic solvent were added to it and kneaded by three rolls, so that a paste for internal electrodes was obtained.

[0064]

As raw materials for a terminal electrode paste, Cu powder (average particle diameter: 3.0  $\mu\text{m}$ ) of a base metal and a mixture in which 7 wt% strontium borosilicate glass was added to the Cu powder were prepared. Acrylic resin as an organic binder and terpineol as an organic solvent were added to it and kneaded by three rolls, so that a paste for each terminal electrode was obtained.

[0065]

Several green sheets were laminated to obtain a prescribed thickness, and a prescribed number of green sheets, which were printed by a screenprinting method so that the ends of the paste for the internal electrodes might be exposed to the outside in an alternate fashion to form the ends of the paste from the dielectric layers, was laminated on it, hot-pressed, and cut into a chip shape of 3.2 in length x 1.6 in width x 1.0 mm in thickness after baking, so that a green chip was obtained.

[0066]

The green chip obtained was held at 80°C for 30 min in the air and dried. Then, the green chip was held at 1300°C for 3 h in a humidified  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  (3%  $\text{H}_2$ ) reducing atmosphere, baked, and held at 1000°C for 2 h in a humidified  $\text{N}_2$  atmosphere with a partial oxygen pressure of  $10^{-7}$  atm, so that a chip was obtained. The paste for the terminal electrodes, in which 7 wt% Cu and glass frits were added to the metal component and dispersed into an organic vehicle, was spread on both ends of the chip obtained, dried, held at 850°C for 10 min in a  $\text{N}_2$  atmosphere, and baked, so that high-resistance terminal electrodes were formed.

[0067]

Next, a nickel plating layer and a tin-zinc alloy plating layer were sequentially formed on the sample with each additive composition obtained by an electrolysis method, so that a CR compound electronic component was obtained. The electrostatic capacity of the sample obtained was 1  $\mu$ F. Also, for the sample obtained, the ESR was measured. The result is shown in Table I.

[0068]

/8

Application Example 2

Similarly to Application Example 1, except for using Fe powder (average particle diameter: 3.0  $\mu$ m) instead of the Mn powder as the internal electrode material in Application Example 1, a sample was obtained.

[0069]

For the sample obtained, the ESR was measured similarly to Application Example 1. The result was shown in Table I.

[0070]

Application Example 3

Similarly to Application Example 1, except for using Si powder (average particle diameter: 3.0  $\mu$ m) instead of the Mn powder as the internal electrode material in Application Example 1, a sample was obtained.

[0071]

For the sample obtained, the ESR was measured similarly to Application Example 1. The result is shown in Table I.

[0072]

Application Example 4

Each CR compound electronic component obtained in Application Examples 1-3 was used as bypass capacitors of a DC-DC converter and operated while changing the switching frequency to 100 kHz-40 MHz. As a result, the capacitors were normally operated without causing a voltage variation phenomenon of an input voltage due to oscillation, etc.

[0073]

Application Example 5

Similarly to Application Example 1, except for using P, Al, Co, W, Sn, Mo, and B instead of the Mn powder as the internal electrode material in Application Example 1, samples were obtained. It was confirmed that the ESR of all of the samples increased.

[0074]

Application Example 6

Similarly to Application Example 1, except for changing Ni to Cu powder (average particle diameter: 3.0  $\mu\text{m}$ ) as the main component of the internal electrode material in Application Examples 1-3, samples were obtained. It was confirmed that although the ESR of each of the samples tended to decrease slightly, compared with Application Example 1, the ESR was increased, compared with a comparative example. Also, the ESR was almost similarly increased by using a Ni-Cu alloy (90 Ni-10 Cu).

[0075]

Application Example 7

In Application Example 1, as the pastes for the terminal electrodes, a Cu powder (average particle diameter: 3.0  $\mu\text{m}$ ) of a base metal, a mixture in which Si, Cr, Mn, Fe, Zr, Ru, In, Sn, Sb, Ta, Pt, Ti, Pb, and Bi were added at 10 wt% each to the Cu powder, and a mixture in which 10 wt% strontium borosilicate glass was added to the above-mentioned Cu powder were prepared. Acrylic resin as an organic binder and terpineol as an organic solvent were added to them and kneaded by three rolls, so that each paste for the terminal electrode was obtained.

[0076]

Similarly to Application Example 1, except for using each paste for the terminal electrodes obtained, each sample was obtained. When each sample obtained was evaluated similarly to Application Example 1, it was confirmed that each equivalent serial resistance increased, compared with the sample of Application Example 1.

[0077]

Application Example 8

In Application Example 1, the terminal electrodes were formed and immersed for 0.5 h into an electrolytic bath with the following composition, so that second electrode layers of 5  $\mu\text{m}$  composed of a nickel-phosphorus alloy (P = 12 wt%) were formed at both electrodes.

Nickel sulfate            25 g/L

Lactic acid	30 g/L
Propionic acid	2.6 g/L
Sodium phosphite	25 g/L

At that time, pH was 4.5, and the temperature was 90°C. Furthermore, a tin-copper alloy plating was formed at 3  $\mu\text{m}$ , so that a CR compound electronic component was obtained. The electrostatic capacity of the sample obtained was 1  $\mu\text{F}$ .

[0078]

Each sample obtained was evaluated similarly to Application Example 1. As a result, it was confirmed that the equivalent serial resistance increased in all of the samples.

[0079]

#### Application Example 9

ZnO (average particle diameter: 0.5  $\mu\text{m}$ ) was prepared as the raw material for electrode layers having zinc oxide. A crystallized glass composed of 63 wt% ZnO, 20 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11 wt% SiO<sub>2</sub>, and 6 wt% MnO<sub>2</sub> and a non-crystallized glass composed of 53 wt% SiO<sub>2</sub>, 22 wt% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 6 wt% Na<sub>2</sub>O, 4 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 wt% SrO, and 10 wt% CaO as glass frits, acrylic resin as an organic binder, and terpineol as an organic solvent were added to it and kneaded by three rolls, so that a resistor paste for electrodes was obtained.

[0080]

In Application Example 1, after forming the terminal electrodes, the zinc oxide resistor paste was spread on them and dried, and a paste for Cu terminal electrodes of third electrode layers was spread on it, dried, held at 950°C for 10 min in a N<sub>2</sub> neutral atmosphere, and baked, so that terminal electrodes were formed. Furthermore, Ni plating and solder plating were applied to them, so that a CR compound component was obtained.

[0081]

When the sample obtained was evaluated similarly to Application Example 1, it was confirmed that the equivalent serial resistance increased, compared with the sample of Application Example 1.

[0082]

#### Application Example 10

In the green sheet formation process of Application Example 1, several green sheets were laminated to obtain a prescribed thickness, and a prescribed number of green sheets, which were

printed by a screenprinting method so that the distance of the ends of the paste for the internal electrodes and the ends of the paste for the dielectric layers might be 10  $\mu\text{m}$  in total, was laminated on it, hot-pressed, and cut into a chip shape of 3.2 in length x 1.6 in width x 1.0 mm in thickness after baking, so that a green chip was obtained.

[0083]

A resistor paste was spread on the green chip obtained by a dip method, held at 80°C for 30 min in the air, and dried. Then, it was held at 1300°C for 3 h in a humidified  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  (3%  $\text{H}_2$ ) reducing atmosphere, baked, and held at 1000°C for 2 h in a humidified  $\text{N}_2$  atmosphere with a partial oxygen pressure of  $10^{-7}$  atm, so that a sintered body was obtained. Thereafter, similarly to Application Example 1, a CR compound electronic component was obtained.

[0084]

When the sample obtained was evaluated similarly to Application Example 1, it was confirmed that the equivalent serial resistance increased, compared with the sample of Application Example 1.

[0085]

#### Comparative Example 1

Similarly to Application Example 1, except for not adding the auxiliary components to the internal electrodes in Application Example 1, a sample was obtained.

[0086]

For the sample obtained, the ESR was measured similarly to Application Example 1. The result is shown in Table I.

[0087]

Table I

① サンプル	② 導電材組成 (wt%)					ESR ( $\text{m}\Omega$ )
	NI	Cr	Mn	Fe	Si	
③ {	実施例 1	80	8	2	—	107
	実施例 2	90	8	—	2	36
	実施例 3	90	8	—	2	206
④	比較例 1	100	—	—	—	0.5

Key: 1 Sample

- 2 Electroconductive material composition (wt%)
- 3 Application Example \_\_\_\_
- 4 Comparative Example 1

[0088]

As seen from Table I, it is understood that the equivalent serial resistance is increased in accordance with the auxiliary components of the electroconductive material of the internal electrodes, compared with the conventional laminated ceramic capacitor in which the internal electrodes do not have a high resistance, that is, no additive is added, and a required equivalent serial resistance can be easily obtained.

[0089]

Effects of the invention

As mentioned above, according to the present invention, a CR compound electronic component, in which no special baking conditions are required, baking under the same conditions as those of an ordinary laminated ceramic capacitor is possible, the manufacturing processes are also simple, the production cost is low, a CR or (L/C) R serial circuit is simply obtained, the control of the resistance value is easy, and its manufacturing method can be provided.

#### Brief description of the figures

Figure 1 is an outlined cross section showing a basic constitution of the CR compound electronic component of the present invention.

Figure 2 is an outlined cross section showing another constitution of the CR compound electronic component of the present invention and shows a state in which both terminal electrodes have a high resistance.

Figure 3 is an outlined cross section showing the third to fifth constitutional examples of the CR compound electronic component of the present invention and shows examples in which high-resistance electroconductive layers are formed as second electrode layers at both terminal electrodes.

Figure 4 is an outlined cross section showing a sixth constitutional example of the CR compound electronic component of the present invention and shows an example in which regions for changing dielectric layers to semiconductors are formed in the vicinity of both terminal electrodes and the internal electrodes and the terminal electrodes are electrically connected via the semiconductor formation regions.



# Explanation of symbols

- 2 Dielectric layer
- 3 Internal electrode
- 4 Terminal electrode
- 5 Plated layer
- 6 Second electrode layer
- 7 Semiconductor formation region

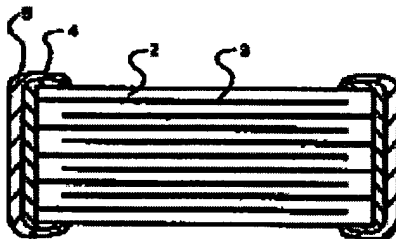


Figure 1

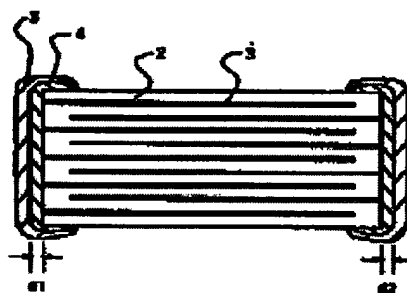


Figure 2

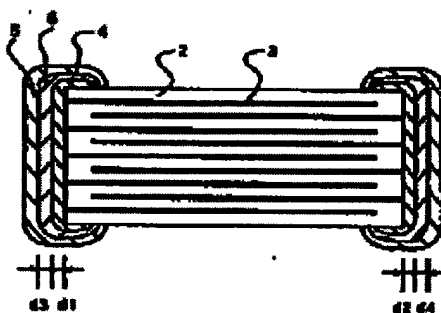


Figure 3

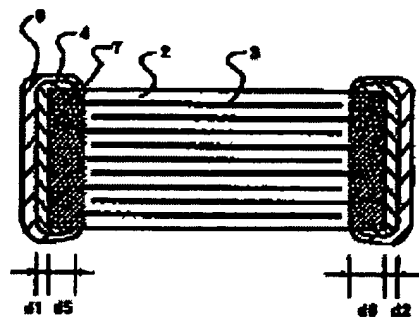


Figure 4

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-67588

(43)公開日 平成11年(1999)3月9日

(51)IntCl<sup>°</sup>

識別記号

F I

H 0 1 G 4/40

H 0 1 G 4/40

3 0 7 A

4/12

3 6 1

4/12

3 6 1

4/30

3 1 1

4/30

3 1 1 E

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平9-236577

(22)出願日

平成9年(1997)8月18日

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 五十嵐 克彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 内田 知子

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 増田 淳

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

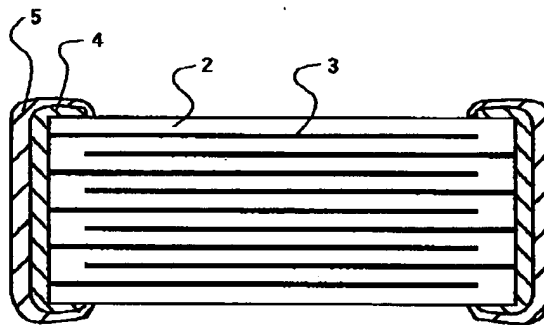
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 CR複合電子部品とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 特別な焼成条件を必要とせず、通常の積層セラミックコンデンサと同一条件での焼成が可能であり、製造工程も簡単で、生産コストも安く、CRまたは(L/C)R直列回路が簡単に得られ、抵抗値の制御も容易であるCR複合電子部品およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 誘電体層2と内部電極3とが交互に積層されており、前記内部電極3と、CR複合電子部品の端部に形成された端子電極4とがキャパシタとなるように電氣的に接続され、前記内部電極は導電材の主成分にCu、Niまたはこれらの合金のいずれかを有し、かつ副成分として、P、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびBの1種または2種以上を有し、前記主成分と固溶してCuよりも抵抗率の大きな金属となるCR複合電子部品とした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体層と内部電極とが交互に積層されており、

前記内部電極と、CR複合電子部品の端部に形成された端子電極とがキャパシタとなるように電気的に接続され、

前記内部電極は導電材の主成分としてCu、NiまたはCu-Ni合金のいずれかを有し、

かつ副成分として、P、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびBの1種または2種以上を有するCR複合電子部品。

【請求項2】 前記副成分を、導電材の総量に対して0.01～30wt%含有する請求項1のCR複合電子部品。

【請求項3】 等価回路がCRまたは(LC)R直列回路を含む請求項1または2のいずれかのCR複合電子部品。

【請求項4】 積層セラミックチップコンデンサである請求項1～3のいずれかのCR複合電子部品。

【請求項5】 誘電体層と、

導電材の主成分としてCu、NiまたはCu-Ni合金のいずれかを有し、かつ副成分として、P、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびBの1種または2種以上を有する内部電極層とを交互に積層してグリーンチップを形成し、これを焼成してチップ体とし、

このチップ体に端子電極用のペーストを塗布し、中性または還元性雰囲気中で焼成して請求項1～4のいずれかのCR複合部品を得るCR複合電子部品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非磁性セラミック誘電体層を有する積層型のキャパシタに、抵抗ないしインピーダンス要素を付加したCR複合電子部品に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、電子機器の電源の多くには、スイッチング電源やDC-DCコンバータが用いられている。これらの電源に使用されるコンデンサとして電源バイパス用のコンデンサがある。この電源バイパス用コンデンサは、その電源容量やスイッチング周波数、併用される平滑コイル等の回路パラメータに応じて、低容量の積層セラミックコンデンサと、高容量のアルミあるいはタンタルといった電解コンデンサが用いられてきた。ところで、電解コンデンサは、容易に大容量が得られ、電源のバイパス用(平滑用)コンデンサとしては優れた面を有するが、大型で、低温特性に劣り、短絡事故の恐れがあり、しかも内部インピーダンスが比較的高いため、等価直列抵抗(ESR)による損失が定常的に発生し、それに伴う発熱を生じ、しかも周波数特性が悪く、平滑

性が悪化するといった問題を有している。また、近年、技術革新により、積層セラミックコンデンサの誘電体や内部電極の薄層化、積層化技術の進展に伴い、積層セラミックコンデンサの静電容量が、電解コンデンサの静電容量に近づきつつある。このため、電解コンデンサを積層セラミックコンデンサに置き換えようとする試みも種々なされている。

【0003】電源のバイパス用のコンデンサにおいては平滑作用を示すファクターとしてリップルノイズが重要である。リップルノイズをどの程度に抑えるかは、コンデンサの等価直列抵抗(ESR)により決まる。ここで、リップル電圧を $\Delta V_r$ 、チョークコイルに流れる電流を $\Delta i$ 、等価直列抵抗をESRとすると、

$$\Delta V_r = \Delta i \times ESR$$

と表され、ESRを低下させることによりリップル電圧が抑制されることがわかる。従って、電源のバイパス回路においては、ESRの低いコンデンサを使用することが好ましく、ESRの低い積層セラミックコンデンサを電源回路に用いる試みもなされている。

【0004】ところが、帰還回路を有するDC-DCコンバータやスイッチング電源等の2次側回路では、平滑回路のESRが帰還ループの位相特性に大きな影響を与え、特にESRが極端に低くなると問題を生じることがある。すなわち、平滑用コンデンサとしてESRの低い積層セラミックコンデンサを使用した場合、2次側平滑回路が等価的にLとC成分のみで構成されてしまい、回路内に存在する位相成分が $\pm 90^\circ$ および $0^\circ$ のみとなり、位相の余裕がなくなり容易に発振してしまう。同様な現象は3端子レギュレータを用いた電源回路においても負荷変動時の発振現象として現れる。

【0005】このため、積層セラミックコンデンサに抵抗成分を付加した、いわゆるCR複合電子部品も種々提案されている。例えば、特開平8-45784号公報には、積層セラミックコンデンサの端部を炭化物と還元剤を用いて半導体化した複合電子部品について記載されている。しかし、その製造方法は、積層セラミックコンデンサ素体に外部電極用ペーストを塗布し、これを一旦還元性雰囲気中で仮焼し、バインダーを炭化して残留させ、さらに700～750℃で焼き付けることにより前記炭化物を還元剤として作用させ、半導体化させている。また抵抗値の制御は還元剤の量で行っている。しかし、この方法では半導体化する工程が複雑であり、端子電極を形成する工程を含めると、3回もの熱処理を必要とし、生産性が低下し、エネルギーコストが高くなる。しかも、抵抗値の制御が還元剤の量で行われているため、所望の値を正確に得ることが困難であり、回路設計が困難になると共に、製品間のバラツキも多く、量産化した場合の歩留まりも悪い。

【0006】また、例えば、特開昭59-225509号公報に記載されているように、積層セラミックコンデ

ンサに、さらに酸化ルテニウム等の抵抗体ペーストを積層し、これを同時焼成して抵抗体としたものも知られている。しかし、このものは、そのまま端子電極を設けた場合、等価回路がC/Rまたは(LC)/Rの並列回路となり、直列回路を得ることができない。また、直列回路を得るためには端子電極の形状が複雑となり、製造工程も複雑なものとなってしまう。

【0007】特許第2578264号公報には、外部電極の表面に金属酸化膜を設けて所望の等価直列抵抗としたCR複合部品が記載されている。しかしながら、同公報の実施例に記載されているCR複合部品は、ニッケルの端子電極を加熱処理して金属酸化膜を形成するもので、抵抗値の調整はバレル研磨によりこの金属酸化膜の膜厚を調整することにより行っている。このため、所望の抵抗値を得ることが困難であり、抵抗値の調整も煩雑で量産性に劣る。また、形成された金属酸化膜の上に、さらにニッケル層を無電解メッキにより設けているが、この方法では端子部位以外にメッキが付着しないようマスクを設ける必要があり、製造工程が増加する。さらに付着した、ニッケルメッキと金属酸化膜との接着性が悪く、ニッケルメッキにリード線を設けた場合、このリード線が容易に剥離してしまう。

【0008】なお、平滑コンデンサに対して直列に抵抗を接続する方法もあるが、コストが高く実用的でない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、特別な焼成条件を必要とせず、通常の積層セラミックコンデンサと同一条件での焼成が可能であり、製造工程も簡単で、生産コストも安く、CRまたは(L/C)R直列回路が簡単に得られ、抵抗値の制御も容易であり、リード線の接着強度も強固なCR複合電子部品およびその製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の

(1)～(5)の構成により達成される。

(1) 誘電体層と内部電極とが交互に積層されており、前記内部電極と、CR複合電子部品の端部に形成された端子電極とがキャパシタとなるように電気的に接続され、前記内部電極は導電材の主成分としてCu、NiまたはCu-Ni合金のいずれかを有し、かつ副成分として、P、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびBの1種または2種以上を有するCR複合電子部品。

(2) 前記副成分を、導電材の総量に対して0.01～30wt%含有する上記(1)のCR複合電子部品。

(3) 等価回路がCRまたは(LC)R直列回路を含む上記(1)または(2)のいずれかのCR複合電子部品。

(4) 積層型セラミックチップコンデンサである上記(1)～(3)のいずれかのCR複合電子部品。

(5) 誘電体層と、導電材の主成分としてCu、NiまたはCu-Ni合金のいずれかを有し、かつ副成分として、P、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびBの1種または2種以上を有する内部電極層とを交互に積層してグリーンチップを形成し、これを焼成してチップ体とし、このチップ体に端子電極用のペーストを塗布し、中性または還元性雰囲気中で焼成して上記(1)～(4)のいずれかのCR複合部品を得るCR複合電子部品の製造方法。

10 【0011】

【発明の実施の形態】本発明のCR複合電子部品は、誘電体層と内部電極とが交互に積層されており、前記内部電極と、CR複合電子部品の端部に形成された端子電極とがキャパシタとなるように電気的に接続され、前記内部電極は導電材の主組成にCu、Niまたはこれらの合金のいずれかを有し、かつ副成分として、P、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびBの1種または2種以上を有し、前記主成分と前記副成分は焼成により固溶してNiよりも抵抗率の大きな合金を形成する。このように、内部電極の抵抗率を高めることで、内部電極が導体としての機能を果たすと共に抵抗としての機能も備えることとなり、これにより等価直列抵抗(ESR)が制御されたCR複合電子部品となる。

【0012】すなわち、内部電極用の導電材の主成分がCu、Niまたはこれらの合金のいずれかであって、副成分として前記主成分と固溶してNiよりも抵抗率の大きな金属となる元素を含有し、焼成によりCu、Niまたはこれらの合金と副成分とが固溶して合金化し、内部電極の抵抗率が高まる。内部電極に抵抗としての機能を付加することにより、CRまたは(LC)R回路が容易に得られる。この場合、従来の積層型セラミックコンデンサの端子電極、メッキ層の形成等は基本的には変更する必要が無く、製造工程も簡単である。

【0013】導電材の主成分は、単金属として、Ni、CuまたはNi-Cu合金である。なお、Ni-Cu合金はNi99.9～70wt%が好ましい。

【0014】主成分に添加される副成分としては、Cu、Niまたはこれらの合金のいずれかと固溶してCuよりも抵抗率の大きな金属となる元素であり、このような元素として、P、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびB等を挙げることができる。これらは単独で添加してもよいし、2種以上を用いてもよい。副成分を2種以上添加する場合の混合比は任意である。これらの副成分は、好ましくは導電材全量に対し総計で0.01～30wt%、より好ましくは0.1～20wt%、特に1～15wt%添加することが好ましい。前記範囲で添加することにより、ESRを所望の値に制御し、かつ焼結性を高く維持することができ好ましい。

【0015】内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、好ましくは0.1～5μm、よ

り好ましくは0.5~5 $\mu\text{m}$ 、特に0.5~2.5 $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0016】内部電極の形成方法は、特に限定されるものではなく、通常内部電極の形成に用いられている手法を用いることができるが、好ましくは、スクリーン印刷法により、誘電体シート上に内部電極ペーストを印刷し、乾燥した後、さらにその上に誘電体シートを重ね、この作業を交互に行うことにより内部電極が積層されたグリーンシートを得ることができる。そして、内部電極が積層されたグリーンシートを、所定のチップ形状に切断し、還元性雰囲気中で焼成することで、誘電体と同時に内部電極が焼結する。このとき、導電材中の副成分が主成分と固溶し、合金化することで内部電極が高抵抗化する。

【0017】＜誘電体層＞誘電体層を構成する誘電体材料としては、特に限定されるものではなく、種々の誘電体材料を用いてよいが、例えば、酸化チタン系、チタン酸系複合酸化物、あるいはこれらの混合物などが好ましい。酸化チタン系としては、必要に応じNiO、CuO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>等を総計0.001~30wt%程度含むTiO<sub>2</sub>等が、チタン酸系複合酸化物としては、チタン酸バリウムBaTiO<sub>3</sub>等が挙げられる。Ba/Tiの原子比は、0.95~1.20程度がよく、BaTiO<sub>3</sub>には、MgO、CaO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SrO、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O等が総計0.001~30wt%程度含有されていてもよい。また、焼成温度、線膨張率の調整等のため、(BaCa)SiO<sub>3</sub>ガラス等のガラス等が含有されていてもよい。

【0018】誘電体層の一層あたりの厚さは特に限定されないが、通常5~20 $\mu\text{m}$ 程度である。また、誘電体層の積層数は、通常、2~300程度とする。

【0019】＜端子電極＞端子電極（外部電極）に含有される導電材は特に限定されないが、好ましくは安価なNi、Cuや、これらの合金を用いることが好ましく、特にCuが好ましい。端子電極の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、10~100 $\mu\text{m}$ 程度である。外部電極形成後、好ましくはNi、Sn、ハンダ等、特にNi、ハンダ等の金属メッキ層を設ける。金属メッキ層を設けることにより、半田塗れ性等が改善される。金属メッキ層は1層または2層以上設けてもよく、特に好ましくはNi/ハンダの順に2層に形成したものが好ましい。

【0020】次に、本発明のCR複合電子部品の製造方法について説明する。

【0021】本発明のCR複合電子部品は、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、このチップの両端部に端子電極ペーストを印刷ないし転写して同時焼成することにより製造できる。

【0022】＜内部電極層用ペースト＞内部電極層用ペーストは、上記主成分としてNi、Cuまたはこれらの合金に、副成分としてのP、Cr、Fe、Al、Si、Co、W、Mn、Sn、MoおよびBのうちの1種以上を添加して導電材とし、これを有機バインダー中に分散し、三本ロール、あるいはボールミルなどにより混合して得ることができる。導電材の内部電極層用ペースト中における導電材の含有量は、30~70wt%が好ましい。

【0023】有機バインダーとしては、特に限定されるものではなく、セラミック材のバインダーとして一般的に使用されているものの中から適宜選択して使用すればよい。このような有機バインダーとしては、エチルセルロース、アクリル樹脂、ブチラール樹脂などを好ましく挙げることができ、溶剤としては、ターピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等が挙げられる。ペースト中の有機バインダー、および溶剤の含有量は、通常使用されている量でよく、好ましくは有機バインダー1~5wt%、溶剤10~50wt%程度とすればよい。さらに、内部電極層用ペーストには必要に応じて各種分散剤が含有されていてもよく、これらの総量は1wt%以下であることが好ましい。

【0024】＜誘電体層用ペースト＞誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して製造される。

【0025】誘電体原料には、誘電体層の組成に応じた粉末を用いる。誘電体原料の製造方法は特に限定されず、例えばチタン酸系複合酸化物としてチタン酸バリウムを用いる場合、水熱合成法等により合成したBaTiO<sub>3</sub>に、副成分原料を混合する方法を用いることができる。また、BaCO<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>と副成分原料との混合物を仮焼して固相反応させる乾式合成法を用いてもよく、水熱合成法を用いてもよい。また、共沈法、ゾル・ゲル法、アルカリ加水分解法、沈殿混合法などにより得た沈殿物と副成分原料との混合物を仮焼して合成してもよい。なお、副成分原料には、酸化物や、焼成により酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等の少なくとも1種を用いることができる。

【0026】誘電体原料の平均粒子径は、目的とする誘電体層の平均結晶粒径に応じて決定すればよいが、通常、平均粒子径0.3~1.0 $\mu\text{m}$ 程度の粉末を用いる。

【0027】有機ビヒクルは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0028】＜端子電極用ペースト＞端子電極層用ペーストは、上記の各種導電性金属や合金、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製すればよい。

【0029】＜有機ビヒクル含有量＞上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1～5wt%程度、溶剤は10～50wt%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10wt%以下とすることが好ましい。

【0030】＜グリーンチップ作製＞印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷する。このとき内部電極層用ペーストの端部の一方が誘電体層用ペーストの端部より交互に外部に露出するように積層する。その後、所定形状に切断してチップ化し、基板から剥離してグリーンチップとする。

【0031】また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、このグリーンシート上に内部電極層用ペーストを、内部電極層用ペーストの端部が交互に誘電体層用ペーストの端部の一方から露出するように印刷したものを積層し、所定形状に切断して、グリーンチップとする。

【0032】＜脱バインダ処理工程＞焼成前に行なう脱バインダ処理の条件は通常のものであってよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～100℃/時間

保持温度：200～400℃、特に250～300℃

温度保持時間：0.5～24時間、特に5～20時間

雰囲気：空气中

【0033】＜焼成工程＞グリーンチップ焼成時の雰囲気は、導電材としてNi、Cuまたはこれらの合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気はN<sub>2</sub>を主成分とし、H<sub>2</sub> 1～10%、10～35℃における水蒸気圧によって得られるH<sub>2</sub>Oガスを混合したものが好ましい。そして、酸素分圧は、10<sup>-8</sup>～10<sup>-12</sup>気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0034】焼成時の保持温度は、1100～1400℃、特に1200～1300℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分であり、前記範囲を超えると、内部電極が途切れやすくなる。また、焼成時の温度保持時間は、0.5～8時間、特に1～3時間が好ましい。

【0035】＜アニール工程＞還元性雰囲気中で焼成した場合、CR複合電子部品チップ体にはアニールを施すことが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR加速寿命を著しく長くすることができる。

【0036】アニール雰囲気中の酸素分圧は、10<sup>-6</sup>気圧以上、特に10<sup>-5</sup>～10<sup>-8</sup>気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0037】アニールの際の保持温度は、1100℃以下、特に500～1000℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となって寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。なお、アニール工程は昇温および降温だけから構成してもよい。この場合、温度保持時間は零であり、保持温度は最高温度と同義である。また、温度保持時間は、0～20時間、特に2～10時間が好ましい。雰囲気用ガスには、加湿したN<sub>2</sub>ガス等を用いることが好ましい。

【0038】なお、上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールの各工程において、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>や混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75℃程度が好ましい。

【0039】脱バインダ処理工程、焼成工程およびアニール工程は、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

【0040】これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニール工程での保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニールを行なうことが好ましい。

【0041】また、これらを独立して行なう場合は、脱バインダ処理工程は、所定の保持温度まで昇温し、所定時間保持した後、室温にまで降温する。その際の脱バインダ雰囲気は、連続して行う場合と同様なものとする。さらにアニール工程は、所定の保持温度にまで昇温し、所定時間保持した後、室温にまで降温する。その際のアニール雰囲気は、連続して行う場合と同様なものとする。また、脱バインダ工程と、焼成工程とを連続して行い、アニール工程だけを独立して行うようにしてもよく、脱バインダ工程だけを独立して行い、焼成工程とアニール工程を連続して行うようにしてもよい。

【0042】＜端子電極形成＞上記のようにして得られたチップ体に、端子電極層ペーストを印刷ないし転写して焼成し、端子（外部）電極を形成する。端子電極層ペーストの焼成条件は、例えば、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス等の還元性雰囲気中で600～800℃にて1分間～1

時間程度とすることが好ましい。

【0043】<メッキ工程>さらに、端子電極が形成されたチップ体を、それぞれニッケルメッキ浴、またはスズあるいはスズ-鉛合金ハンダメッキ浴中に浸漬し、メッキ層を形成する。

【0044】このようにして製造される、本発明のCR複合電子部品の構成例を図1に示す。図1において、本発明のCR複合電子部品は、誘電体層2と、内部電極層3と、端子電極4と、メッキ層5とを有する。

【0045】<第2の実施形態>本発明では、端子電極を高抵抗型端子電極としてもよい。すなわち、端子電極の導電材の主組成にCuおよび/またはNi用い、比抵抗が $6.9 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上となるように制御することで、さらに容易にコンデンサと直列に抵抗成分が加わることができる。この高抵抗型端子電極は、好ましくは導電材の主組成に、さらにSi, Cr, Mn, Fe, Zr, Ru, In, Sn, Sb, Ta, Pt, Ti, PbおよびBiの1種または2種以上を含有させ、無機結合材としてガラスフリットを有することで上記比抵抗としてもよい。また、前記導電材に加えAl, Si, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Lu, SnおよびTi酸化物の1種または2種以上を含有させることで上記比抵抗としてもよい。

【0046】このような、本発明のCR複合電子部品の他の構成例を図2に示す。図2において、本発明のCR複合電子部品は、誘電体層2と、内部電極層3と、端子電極4と、メッキ層5とを有する。また、端子電極4は、最小膜厚 $d1 + d2$ に応じた抵抗値となる。ここで、図2は高抵抗型端子電極をCR複合電子部品の両方の端子に形成した場合を示すが、どちらか一方のみに形成してもよく、その場合、抵抗に寄与する端子電極の距離は $d1$ あるいは $d2$ のいずれか一方のみとなる。

【0047】<第3の実施形態>本発明ではさらに、端子電極に加えて第2の電極層として高抵抗の導電体層を設けてもよい。

【0048】すなわち、端子電極形成後、あるいは形成前に高抵抗の導電体層を設けてもよい。このような高抵抗の導電体層としては、好ましくはニッケル-リン合金層、酸化亜鉛を有する層、酸化クロムを有する層等が挙げられ、より好ましくはニッケル-リン合金層を形成して第2の端子電極層とし、これに必要な応じて第3の電極層を設けて端子電極とする。

【0049】第2の電極層をニッケル-リン合金層とする場合、すなわち、端子電極層と第3の電極層との間に、所定の抵抗値を有するニッケル-リン合金層の第2の電極層を介在させることにより、さらに高抵抗成分を有するCR複合部品とすることができる。この第2の電極層におけるニッケルとリンとの組成比は、好ましくはリンがP換算で0.01~15wt%、より好ましくは8~15wt%、特に10~15wt%の範囲が好ましい。リ

ンの添加量が少なすぎると、所望の抵抗が得られ難く、リンの添加量が15wt%を超えるとニッケルと固溶し難くなる。ニッケル-リン合金層を形成する方法としては、湿式メッキ、特に無電解メッキが好ましい。

【0050】次に、酸化亜鉛を有する層を、第2の電極層とする場合について説明する。

【0051】この場合にも、さらに高い抵抗性を有するCR複合部品とすることができる。この酸化亜鉛を有する層における酸化亜鉛の含有量は、好ましくはZnO換算で40~99wt%、特に70~95wt%が好ましい。この抵抗体層には酸化亜鉛の他に、好ましくは抵抗値を調整するためガラスを含有する。このガラスの含有量としては、好ましくは1~60wt%、特に5~30wt%が好ましい。ガラスは基本的には絶縁体であり、酸化亜鉛とガラスの量比により所望の抵抗値を得ることができる。酸化亜鉛を有する層を形成する方法としては、酸化亜鉛とガラスフリットとを有機ビヒクル中に分散した電極層用ペーストを用いればよい。

【0052】次に、第2の電極層として、酸化クロムを有する層を形成する場合について説明する。

【0053】すなわち、所定の抵抗値を有する酸化クロム層を第2の電極層として形成することにより、極めて容易にコンデンサと直列に抵抗成分を有するCR複合部品とすることができる。この第2の電極層である酸化クロム層は、好ましくはクロメート処理により得られるクロミッククロメート被膜が好ましい。クロムはCr換算で全金属成分中の30~90wt%、特に50~80wt%の範囲が好ましい。酸化クロムを有する層を形成する方法としては、クロメート処理が好ましい。

【0054】このような、本発明のCR複合電子部品の第3の構成例を図3に示す。図3において、本発明の第3のCR複合電子部品は、誘電体層2と、内部電極層3と、端子電極4と、第2の電極層6と、メッキ層5とを有し、第2の電極層は高抵抗の導電体層である。また、その等価直列抵抗は、内部導電体と第2の電極層6の最小膜厚 $d3 + d4$ に応じた抵抗値となる。ここで、図3は第2の電極層6をCR複合電子部品の両方の端子に形成した場合を示すが、いずれかをどちらか一方のみに形成してもよく、その場合、等価直列抵抗に寄与する各層の距離は $d3$ あるいは $d4$ のいずれか一方のみとなる。

【0055】<第4の実施形態>さらに、本発明のCR複合電子部品は、内部電極と端子電極とが、誘電体層の少なくとも一方の端子電極側に形成された半導体化領域を介して電気的に接続してもよい。そして、前記半導体化領域には酸化亜鉛とガラスとを含有する。内部電極と端子電極とを、半導体化領域を介して接続することにより、さらに抵抗要素が付加されることとなり、より高い等価直列抵抗を得ることができる。また、誘電体層を酸化亜鉛により半導体化するため、製造工程も単純になる。



11

【0056】半導体化領域は、CR複合電子部品の端子に形成される端子電極と、この端子電極と直接接しないように離間して配置された内部電極との間に存在し、これらを所定の伝導率で電気的に接続するように形成される。半導体化領域により得られる抵抗値は半導体化領域を通過する電流路の距離、つまり、所定の間隔を置いて配置された内部電極と端子電極との最短距離に比例する。従って、この半導体化領域の距離を調節することにより、得られる抵抗値を制御することができ、抵抗値の調整が容易になると共に、高精度に調整することができる。この半導体化領域は、端子電極が設けられるいずれか一方の側に形成されていればよく、必ずしも双方に形成する必要はないが、必要な抵抗値等によりいずれかの構成を選択すればよい。この場合、両方の端子に同じ長さの半導体化領域が形成されていれば、抵抗値は2倍になる。

【0057】半導体化領域は、誘電体層に酸化亜鉛を含有させることにより形成される。酸化亜鉛を偏在して含有させる方法としては、特に限定されるものではないが、好ましくは積層セラミックコンデンサのグリーンチップに、酸化亜鉛を含有する抵抗ペーストを塗布等すればよい。

【0058】このような、本発明のCR複合電子部品の第4の構成例を図4に示す。図4において、本発明の第4のCR複合電子部品は、誘電体層2と、内部電極層3と、端子電極4と、メッキ層5と、半導体化領域7とを有し、半導体化領域7は酸化亜鉛を有する。この場合内部電極層3は通常接続される側の端子電極4とは直接接続されず、半導体化領域7を介して電気的に接続される。つまり、例えば通常、内部電極層3が交互にいずれかの端子電極4と接続されている場合には、交互に半導体化領域7を介して電気的に接続される。従って、半導体化領域7により得られる抵抗は、内部電極層3と端子電極4の最小離間距離 $d_5 + d_6$ に応じた抵抗値となる。ここで、図4は半導体化領域をCR複合電子部品の両方の端子近傍に形成した場合を示すが、いずれかをどちらか一方のみに形成してもよく、その場合、他方の内部電極層3は直接第1の電極層と接続される。また、半導体化領域により得られる抵抗値は、 $d_5$ または $d_6$ のいずれか一方のみとなる。

【0059】以上例示した端子電極部を高抵抗化した各構成例は、それぞれ単独で用いてもよいが、これらを組み合わせ用いてもよい。

【0060】本発明のCR複合電子部品は、必要に応じてリード線が設けられ、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、電源装置などの各種電子機器等に使用される。

【0061】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。

12

【0062】＜実施例1＞誘電体層の主原料としてBaCO<sub>3</sub>（平均粒径：2.0 $\mu$ m）およびTiO<sub>2</sub>（平均粒径：2.0 $\mu$ m）を用意した。Ba/Tiの原子比は1.00である。また、これに加えて、BaTiO<sub>3</sub>に対し添加物としてMnCO<sub>3</sub>を0.2wt%、MgCO<sub>3</sub>を0.2wt%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2.1wt%、(BaCa)SiO<sub>3</sub>を2.2wt%を用意した。各原料粉末を水中ボールミルで混合し、乾燥した。得られた混合粉を1250℃で2時間仮焼した。この仮焼分を水中ボールミルで粉砕し、乾燥した。得られた仮焼粉に、有機バインダーとしてアクリル樹脂と、有機溶剤として塩化メチレンとアセトンを加えてさらに混合し、誘電体スラリーとした。得られた誘電体スラリーを、ドクターブレード法を用いて誘電体グリーンシートとした。

【0063】内部電極材料として、卑金属のNi粉末（平均粒径：0.8 $\mu$ m）とCr粉末（平均粒径：3.0 $\mu$ m）とMn粉末（平均粒径：3.0 $\mu$ m）とを用意し、これに有機バインダーとしてエチルセルロースと、有機溶剤としてタービネオールを加え、3本ロールを用いて混練し、内部電極ペーストとした。

【0064】端子電極ペースト用原料として、卑金属のCu粉末（平均粒径：3.0 $\mu$ m）と、Cu粉末に対してホウケイ酸ストロンチウムガラスを7wt%添加したものを用意した。これに有機バインダーとしてアクリル樹脂と、有機溶剤としてタービネオールを加え、3本ロールを用いて混練し、各端子電極ペーストとした。

【0065】所定の厚みを得るためにグリーンシートを数枚積層し、その上にスクリーン印刷法により内部電極ペーストの端部が誘電体層ペーストの端部から交互に外部に露出するように印刷されたグリーンシートを所定枚数積層し、最後に内部電極の印刷されていないグリーンシートを所定枚数積層し、熱圧着し、チップ形状が、焼成後に縦×横×厚みが3.2×1.6×1.0mmとなるように切断し、グリーンチップを得た。

【0066】得られたグリーンチップを、空気中に80℃で30分間放置して乾燥した。次いで、加湿したN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>（H<sub>2</sub>3%）還元雰囲気中、1300℃にて3時間保持して焼成し、さらに、加湿したN<sub>2</sub>酸素分圧10<sup>-7</sup>気圧の雰囲気にて1000℃に2時間保持し、チップ体を得た。得られたチップ体の両端部に、Cuと、ガラスフリットを金属成分に対し7wt%添加し、これらを有機ビヒクル中に分散させた端子電極ペーストを塗布し、乾燥し、N<sub>2</sub>雰囲気中、850℃で10分間保持して焼成し、高抵抗の端子電極を形成した。

【0067】次いで、得られた各添加物組成のサンプルに、ニッケルメッキ層、スズ-亜鉛合金メッキ層を電解法を用いて順次形成し、CR複合電子部品を得た。得られたサンプルの静電容量は1 $\mu$ Fであった。また、得られた各試料についてESRを測定した。結果を表1に示す。

13

【0068】＜実施例2＞実施例1において、内部電極材料として、Mn粉末に代えてFe粉末（平均粒径：3.0 $\mu\text{m}$ ）としたものをを用いた他は実施例1と同様にしてサンプルを得た。

【0069】得られたサンプルについて実施例1と同様にしてESRを測定した。結果を表1に示す。

【0070】＜実施例3＞実施例1において、内部電極材料として、Mn粉末に代えてSi粉末（平均粒径：3.0 $\mu\text{m}$ ）としたものをを用いた他は実施例1と同様にしてサンプルを得た。

【0071】得られたサンプルについて実施例1と同様にしてESRを測定した。結果を表1に示す。

【0072】＜実施例4＞実施例1～3で得られた各CR複合電子部品を、DC-DCコンバータのバイパスコンデンサとして用い、スイッチング周波数を100kHz～40MHzに変化させて動作させたところ、発振等による入力電圧の電圧変動現象を生じることなく正常に動作することが確認された。

【0073】＜実施例5＞実施例1において、内部電極材料として、Mn粉末に代えてP, Al, Co, W, Sn, MoおよびBをそれぞれ用いた他は実施例1と同様にしてサンプルを得たところいずれのサンプルもESRが増加していることが確認された。

【0074】＜実施例6＞実施例1～3において、内部電極材料の主成分をNiからCu粉末（平均粒径：3.0 $\mu\text{m}$ ）に代えた他は実施例1と同様にしてサンプルを得たところいずれのサンプルも実施例1より若干ESRが減少する傾向にあるものの、比較サンプルに対してESRが増加していることが確認された。また、Ni-Cu合金（90Ni-10Cu）を用いてもほぼ同様にESRは増加した。

【0075】＜実施例7＞実施例1において、端子電極用ペーストとして、単金属のCu粉末（平均粒径：3.0 $\mu\text{m}$ ）と、このCu粉末に対し、それぞれSi, Cr, Mn, Fe, Zr, Ru, In, Sn, Sb, Ta, Pt, Ti, PbおよびBiを各10wt%、および前記Cu粉末に対しホウケイ酸ストロンチウムガラスを10wt%添加したものを用意した。これに有機バインダーとしてアクリル樹脂と、有機溶剤としてタービネオールを加え、3本ロールを用いて混練し、各端子電極用ペーストとした。

【0076】得られた各端子電極用ペーストを用いた他は実施例1と同様にして各サンプルを得た。得られた各サンプルについて、実施例1と同様にして評価したところ、実施例1のサンプルより、それぞれ等価直列抵抗が増加していることが確認された。

【0077】＜実施例8＞実施例1において、端子電極を形成した後、下記組成の電解浴中に0.5時間浸漬しニッケル-リン合金（P=12wt%）からなる第2の電極層を5 $\mu\text{m}$  双方の電極に形成した。

14

硫酸ニッケル 25g/リットル

乳酸 30g/リットル

プロピオン酸 2.6g/リットル

次亜リン酸ナトリウム 25g/リットル

このときのpHは4.5で、温度は90℃であった。さらに、スズ-鉛合金メッキを3 $\mu\text{m}$  形成し、CR複合電子部品を得た。得られたサンプルの静電容量は1 $\mu\text{F}$ であった。

【0078】得られた各サンプルについて、実施例1と同様にして評価したところ、いずれのサンプルも等価直列抵抗が増加していることが確認された。

【0079】＜実施例9＞酸化亜鉛を有する電極層用原料として、ZnO（平均粒径：0.5 $\mu\text{m}$ ）を用意し、これにガラスフリットとしてZnO：63wt%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：20wt%、SiO<sub>2</sub>：11wt%、MnO<sub>2</sub>：6wt%の結晶化ガラスと、SiO<sub>2</sub>：53wt%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：22wt%、Na<sub>2</sub>O：6wt%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：4wt%、SrO：5wt%、CaO：10wt%の非結晶化ガラスと、有機バインダーとしてアクリル樹脂と、有機溶剤としてタービネオールを加え、これらを3本ロールを用いて混練し、電極用抵抗ペーストを得た。

【0080】実施例1において、端子電極を形成した後、酸化亜鉛抵抗ペーストを塗布、乾燥し、第3の電極層用のCu端子電極用ペーストを塗布・乾燥し、N<sub>2</sub>の中性雰囲気中、950℃で10分間保持して焼成し、端子電極を形成した。さらに、Niメッキ、ハンダメッキを施し、CR複合部品を得た。

【0081】得られたサンプルについて、実施例1と同様にして評価したところ、実施例1のサンプルに対して、等価直列抵抗が増加していることが確認された。

【0082】＜実施例10＞実施例1のグリーンシート形成工程において、所定の厚みを得るためにグリーンシートを数枚積層し、その上にスクリーン印刷法により内部電極用ペーストの端部と誘電体層用ペーストの端部との間の距離が総計10 $\mu\text{m}$  となるよう印刷されたグリーンシートを所定枚数積層し、最後に内部電極の印刷されていないグリーンシートを所定枚数積層し、熱圧着し、チップ形状が、焼成後に縦×横×厚みが3.2×1.6×1.0 $\text{mm}$ となるように切断し、グリーンチップを得た。

【0083】得られたグリーンチップに、抵抗ペーストを、ディップ法を用いて塗布し、空気中に80℃で30分間放置して乾燥した。次いで、加湿したN<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>（H<sub>2</sub>3%）還元雰囲気中、1300℃にて3時間保持して焼成し、さらに、加湿したN<sub>2</sub>酸素分圧10<sup>-7</sup>気圧の雰囲気にて1000℃に2時間保持し、焼結体を得た。その他は実施例1と同様にしてCR複合電子部品のサンプルを得た。

【0084】得られたサンプルについて、実施例1と同様にして評価したところ、実施例1のサンプルに対し

て、等価直列抵抗が増加していることが確認された。

【0085】＜比較例1＞実施例1において、内部電極材料として、副成分を添加しないものを用いた他は実施例1と同様にしてサンプルを得た。

\*【0086】得られたサンプルについて実施例1と同様にしてESRを測定した。結果を表1に示す。

【0087】

【表1】

表 1

サンプル	導電材組成 (wt%)					ESR (mΩ)
	Ni	Cr	Mn	Fe	Si	
実施例 1	90	8	2	—	—	107
実施例 2	90	8	—	2	—	35
実施例 3	90	8	—	—	2	206
比較例 1	100	—	—	—	—	0.5

【0088】表1から明らかなように、内部電極を高抵抗化しない、つまり添加物を添加しない従来の積層セラミックコンデンサに比べ、内部電極の導電材の副成分に応じて等価直列抵抗が増加し、必要な等価直列抵抗が容易に得られることがわかる。

【0089】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、特別な焼成条件を必要とせず、通常の積層セラミックコンデンサと同一条件での焼成が可能であり、製造工程も簡単で、生産コストも安く、CRまたは(L/C)R直列回路が簡単に得られ、抵抗値の制御も容易であるCR複合電子部品およびその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のCR複合電子部品の基本構成を示す断面概略図である。

【図2】本発明のCR複合電子部品の他の構成を示す断※30

※面概略図で、両方の端子電極を高抵抗化した状態を示した図である。

【図3】本発明のCR複合電子部品の第3～第5の構成例を示す断面概略図で、両方の端子電極に第2の電極層として高抵抗化した導電体層を形成した例である。

20 【図4】本発明のCR複合電子部品の第6の構成例を示した断面概略図で、両方の端子電極近傍に、誘電体層を半導体化した領域を形成し、この半導体化領域を介して内部電極と端子電極を電氣的に接続した例である。

【符号の説明】

2 誘電体層

3 内部電極

4 端子電極

5 メッキ層

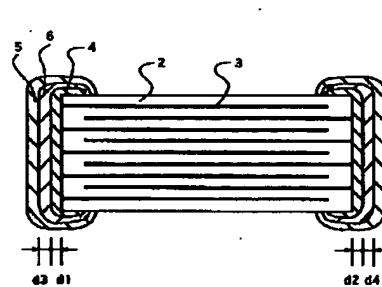
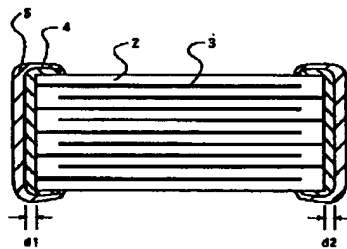
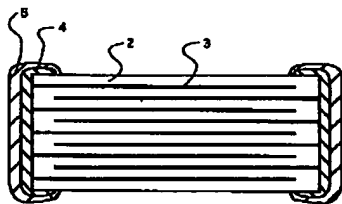
6 第2の電極層

7 半導体化領域

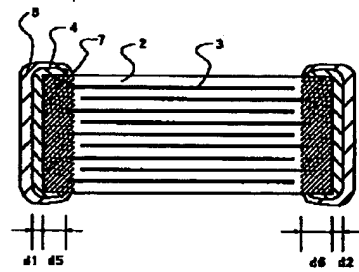
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 徳岡 保導  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 佐藤 茂樹  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 野村 武史  
東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内